

NOF DE 99/3547

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 JAN 2000	
WIPO	PCT

Bescheinigung

E.U.

Frau Dr. Gerlinde B i s c h o f f und Herr Dr. Robert B i s c h o f f beide in Halle, Saale/
Deutschland haben eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Meßsonde und Verfahren zur Messung der Konzentration von Agenzien
in Gasen und/oder Flüssigkeiten"

am 10. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldeangaben des Mitanmelders wurden berichtigt in: Herr Robert B i s c h o f f.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen
Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
G 01 N 27/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. Dezember 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Agurks

As Zeichen: 198 56 885.1



Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt eine empfindliche Meßsonde (1) und ein zugeordnetes Meßverfahren zur Detektion von Agenzien und deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten, die unter verschiedensten realen Meßbedingungen ohne zusätzlichen Aufwand einsetzbar ist und kein Heizelement benötigt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß sich über der sensoraktiven Schicht einer Meßsonde (1) ein Deckfilm (7) aus einer Flüssigkeit befindet, der in die aktive Zone der Meßsonde (1) einbezogen wird und die Kombination verschiedener Teilleitwerte, insbesondere der Substanz (4), des Deckfilms (7) und der sich zwischen beiden ausbildenden aktiven Oberfläche (8) in die Ermittlung des Gesamtleitwertes ohne Kompensation eingehen.

(Hierzu Fig. 1)

10.10.98

1

Meßsonde und Verfahren zur Messung der Konzentration von Agenzien in Gasen und/oder Flüssigkeiten

Die Erfindung bezeichnet eine Meßsonde einer Meßvorrichtung
und ein zugehöriges Meßverfahren zur Messung der Konzentra-
tion von Agenzien in Gasen und/oder Flüssigkeiten. Dabei
5 nutzt die Meßvorrichtung die Veränderung von elektrischen
Eigenschaften. Zur Messung werden die zu untersuchenden
Substanzen mit der Oberfläche der Meßvorrichtung in Verbin-
dung gebracht. Die aufgebrachte Substanz verändert in Ab-
hängigkeit ihrer Konzentration die Leitfähigkeit der Ober-
fläche der Meßvorrichtung.

Es ist bekannt, daß mit Hilfe von Widerstandsmessung die
Konzentration verschiedener Agenzien bestimmt werden. So
wird bsw. in der IPC (Internationale Patentklassifikation)
15 G01N 27/00 die Analyse von Stoffen durch Anwendung elektri-
scher Methoden beschrieben. Unter G01N 27/12 werden spezi-
ell Widerstandsuntersuchungen betrachtet, die den Wider-
stand eines festen Körpers in Abhängigkeit der Absorption
einer Flüssigkeit verändern. Verwendet werden dazu Meßson-
den mit Elektroden, die in G01N 27/07 betrachtet werden.

Es ist weiter bekannt, daß derartige Meßsonden der Meßvor-
richtungen aus zwei geeignet geformten Elektroden, die auf
einem Träger befestigt sind, bestehen und die Leitfähigkeit
einer geeigneten Substanz zwischen diesen als mittelbare
25 Meßgröße zur Bestimmung der Konzentration der zu untersu-
chenden Agenzien bestimmt wird. Abhängig von den zu unter-
suchenden Agenzien werden verschiedene, meist speziell op-
timierte, Substanzen verwendet, an welche sich die zu un-

10.12.98

2

tersuchenden Agenzien adsorbieren. Dabei weist die Substanz selbst eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf, die sich durch die Aufnahme und physikalische Bindung der als Adsorbat dienenden Agenzien verändert. Geeignete Substanzen

5 stellen dabei organische und anorganische halbleitende Stoffe dar, deren relative Änderung der Leitfähigkeit durch Adsorption dieser Agenzien hinreichend groß ist. Bezüglich unterschiedlicher Agenzien sind sowohl schmalbandig als auch breitbandig selektiv wirkende Substanzen bekannt. Die

10 Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit dient zur Bestimmung der Konzentration, da im verwendeten Meßbereich ein monotoner Zusammenhang dieser mit der Konzentration gegeben ist. Es ist möglich, zur Messung der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit ein Wechselfeld zu benutzen und

15 deren weitere Kennwerte, bsw. spezifischer komplexer Verlustwinkel, zusätzlich zur Auswertung heranzuziehen.

Durch eine geeignete Gestaltung der Elektroden läßt sich der nutzbare Leitfähigkeitsbereich in einem geeigneten Leitwert der Meßsonde abbilden. Durch eine geeignete Gestaltung der Oberfläche, beispielsweise Poren, zwischen den Elektroden läßt sich der anteilige Einfluß der Adsorption auf dem zur Messung genutzten Teil der Substanz verändern. Die Adsorptionszeit wird insbesondere durch die Art der Substanzschicht und der Substanztemperatur bestimmt.

25 Eine Vielzahl von derartigen Meßsonden zur Bestimmung der Konzentration verschiedener Agenzien in Gasen werden mit organisch halbleitenden Substanzen, vorzugsweise Polymeren, auf Keramikträgern gefertigt. Bedingt durch die hohe Luftfeuchtigkeit und die hohe Oberflächenspannung von Wasser

10.12.98

3

sind die Substanzen derartiger Meßsonden im Normklima mit einem dünnen Wasserfilm versehen. Daraus resultiert aufgrund seiner eigenen Leitfähigkeit eine Gesamtleitfähigkeit der Meßvorrichtung, die ca. eine Größenordnung über jener der verwendeten Substanzen liegt. Um das Meßergebnis nicht durch die Feuchtigkeitsaufnahme zu verfälschen, sind derartige Meßsonden mit einem Heizelement oder einer separaten Temperierung versehen, welche die Substanz derart aufheizen, daß der Feuchtigkeitsfilm vollständig verdunstet. Diese Meßsonden arbeiten dadurch notwendig bei gegenüber der Umgebung höheren Temperaturen, vorzugsweise oberhalb von 150°C. Der nutzbare Meßbereich erstreckt sich bezüglich der Konzentration der Agenzien zumeist von mindestens 1 ppm (parts per million) bis zu einer Sättigungskonzentration des bestimmten Agens. In diesem Meßbereich liegt mit zunehmender Konzentration ein monoton wachsender Leitwert der Meßsonde vor, welcher durch eine vorherige Eichung in die Konzentration des zu bestimmenden Agens umrechenbar ist. Der Nachteil derartiger Sensoren ist einerseits die relativ geringe Empfindlichkeit gegenüber nachzuweisenden geringsten Konzentrationen bestimmter Agenzien in Gasen und andererseits die Notwendigkeit der Aufheizung. Dadurch werden derartige Meßsonden komplexer und teurer in der Herstellung sowie im Betrieb. Des weiteren ist der Einsatz im Umgebungstemperaturbereich, beispielsweise bei Normklima, nur eingeschränkt möglich.

Die Druckschrift EP 0 328 108 A3 beschreibt einen elektrochemischen Sensor zur Messung der Konzentration einer chemischen Substanz in einer Lösung, wobei auf einem Substrat zwei Feldeffekttransistoren sowie eine Referenzelektrode

angeordnet sind. Über dem Bereich des Kanals eines der beiden FET und der Referenzelektrode ist ein Hydrogel als „Elektrode“ angeordnet, zur Stoffdetektion werden Enzyme genutzt, die den FET durch Veränderung der Leitfähigkeit in der Elektrode ansteuern. Die Detektion der Art und Konzentration der Substanz in der Lösung erfolgt mittels Auswertung des Signals vom FET.

Dieser Sensor ist nur zur Bestimmung relativ hoher Konzentrationen im Bereich von einigen ppm von Substanzen in Lösungen geeignet, Agenzien in Gasen sind damit nicht hinreichend bestimmbar. Es lassen sich Konzentrationen nur weniger, ausgewählter Stoffe bestimmen. Zudem ist das Hydrogel des Sensors mit störenden Substanzen leicht irreversibel kontaminierbar, wodurch der Sensor unbrauchbar wird.

15 Zur Herstellung des Sensors sind aufgrund der Mikrostrukturen aufwendige Technologien der Mikroelektronik erforderlich.

In der Bekanntmachung der PCT-Anmeldung mit der Nummer WO 89/08713 wird eine Methode und ein Apparat zur Bestimmung der Konzentration von bestimmten Körperflüssigkeiten offenbart. Eine Flüssigkeitsprobe wird in eine Probenzelle mit zwei Elektroden eingebracht und mit einem Oxidantium sowie einem Puffer als Redox-System, gemischt und anschließend die Leitfähigkeit amperometrisch ausgelesen sowie mittels einer Auswerteeinheit und Anzeigeeinheit die Konzentration der bestimmten Substanz der Körperflüssigkeit angezeigt. Die Leitfähigkeit der Probenflüssigkeit wird außerdem zum Einschalten des Meßgeräts genutzt. Nachteilig an dieser Lösung ist die Anwendbarkeit nur für Flüssigkeiten, die relative Unempfindlichkeit mit einer unteren Nachweisgrenze im

10.12.98

5

Konzentrationsbereich von ppm sowie die Anordnung einer Referenzelektrode in der Probenzelle. Es handelt sich um eine weiterentwickelte Meßanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Flüssigkeiten.

- 5 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Meßsonde und ein zugeordnetes Meßverfahren zu entwickeln, welches bei Überwindung obiger Nachteile eine empfindliche Meßsonde zur Detektion von Agenzien und deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten realisiert, wobei diese unter verschiedenen realen Meßbedingungen ohne zusätzlichen Aufwand einsetzbar ist und kein Heizelement benötigt.

Die Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 und im Patentanspruch 7 aufgeführten Merkmale gelöst. Bevorzugte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

- 15 Das Wesen der Erfindung liegt darin begründet, daß eine Meßsonde in Form eines Zweipols zur Ermittlung des elektrischen Widerstands einer sensoraktiven Schicht verwendet wird, bei der gezielt ein Deckfilm aus einer Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, der über der Substanz der sensoraktiven Schicht ausgebildet wird, in die aktive Zone der Meßsonde einbezogen wird. Durch den Deckfilm liegt somit eine Kombination verschiedener Teilleitwerte vor, insbesondere der Substanz, des Deckfilms und der sich zwischen beiden ausbildenden aktiven Oberfläche. Moleküle des Deckfilms
- 20 stehen zusätzlich zur Substanz als Adsorbat für das zu bestimmende Agens eines Gases oder einer Flüssigkeit zur Verfügung. Mit der gezielten Auswahl der Flüssigkeit für den
- 25

10.12.98

6

Deckfilm sind die Adsorptionseigenschaften für bestimmte Agenzien optimierbar.

- Das erfindungsgemäße Meßverfahren ist speziell für die erfindungsgemäße Meßsonde ausgelegt. Diese wird grundsätzlich
- 5 bezüglich der Adsorption der Flüssigkeit in der Diffusionsschicht in Sättigung betrieben. Im Grundzustand (0% Agens + Flüssigkeit in Sättigung) liegt ein vergleichsweise hoher Leitwert vor. Bei Anwesenheit bestimmter Agenzien bewirken diese je nach Art eine Behinderung/Förderung der bewegli-
-
- 10 chen Ladungsträger, bzw. reduzieren/erhöhen die Zahl der beweglichen Ladungsträger. Auf diese Weise haben auch geringste Spuren des zu detektierenden Gases einen potenzierten Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit der Meßsonde und reduzieren/erhöhen die Leitfähigkeit drastisch, es
- 15 tritt der Effekt einer reversiblen Dotierung an der Oberfläche der Meßsonde auf. Dieser Effekt wirkt bereits bei relativ geringen Konzentrationen der zu bestimmenden Agenzien und verstärkt sich mit zunehmender Konzentration des Agens. Das Resultat ist bei zunehmender Konzentration der
- 20 bestimmten Agenzien ein bezüglich des Grundzustandes fallender/steigender differentieller Leitwert der Meßsonde. Dieser kann erfindungsgemäß nach einer vorhergehenden Eichung zur Berechnung der Konzentration der bestimmten Agenzien verwendet werden. Dazu wird vorteilhaft ein Ersatz-
- 25 schaltbild dieses Sensors verwendet, welches diesen als elektrischen Zweipol darstellt. Die zur Beschreibung im Meßfenster benötigten komplexen Ersatzgrößen korrelieren vorzugsweise mit den Widerständen und den Dicken der einzelnen Schichten.

10.12.98

7

- Die Vorteile der Erfindung bestehen insbesondere in der gegenüber Meßsonden ohne Deckfilm über der Substanz höheren Empfindlichkeit des Meßverfahrens um mindestens zwei Zehnerpotenzen, die Nachweisgrenze für zu bestimmende Agenzien liegt damit im ppt (parts per trillion) Bereich der Konzentration des Agens. Es besteht die Möglichkeit Messungen unter realen Bedingungen ohne zusätzlichen Aufwand, beispielsweise bei Raumtemperatur in üblicher Atmosphäre oder auch im Körperinneren von Lebewesen durchzuführen. Langzeitmessungen zur kontinuierlichen Überwachung von Konzentrationen bestimmter Agenzien sind ohne komplizierten apparativen Aufwand realisierbar.
- Für den Sensor ist kein Heizelement erforderlich, ebenso keine Temperierung oder andere spezielle Meßbedingungen.
- 15 Es ist weiterhin vorstellbar, daß derartige Meßsonden mit anderen Meßsonden kombiniert werden, um beispielsweise durch die Bestimmung der Temperatur und/oder der Feuchtigkeit den Einfluß dieser Parameter bei der Berechnung in dem erfindungsgemäßen Verfahren berücksichtigen zu können.
- 20 Des weiteren ist es vorstellbar, daß mehrere derartige Meßsonden zum Beispiel in einem Array mit unterschiedlichen Strukturdimensionen und/oder Substanzen kombiniert werden, um die selektiven Eigenschaften der Substanzen bezüglich bestimmter Agenzien in die Analyse mit einzubeziehen.
- 25 Eine andere mögliche Weiterbildung besteht darin, daß derartige Sensoren auf dem Träger direkt in den Stromkreis eines steuerbaren Halbleiterelements, wie beispielsweise den Basis- oder Gate- Stromkreis integriert werden.

10.12.98

Weitere Möglichkeiten zur Nutzung der Meßergebnisse von Konzentrationen bestimmter Agenzien entstehen bei Weitergabe über EDV-Netzwerke oder fernmeldetechnische Einrichtungen an autorisierte Empfänger.

- 5 Die Erfindung wird als Ausführungsbeispiel an Hand von Fig. 1 als Prinzipaufbau der Meßsonde
Fig. 2 als Ersatzschaltbild der Meßsonde
näher erläutert.

10 Nach Figur 1 besteht eine Meßsonde 1 für Agenzien in Gasen aus einem Paar Elektroden 2, die partiell auf einem Träger 3 aufgebracht sind, wobei diese als eine Oberflächenüberhöhung ausgebildet sein können. Über dieser Oberflächenstruktur befindet sich schichtförmig eine geeignete feste Substanz 4, insbesondere ein organischer Halbleiter in der
15 Form eines Polymeren, der auf die Adsorption bestimmter Agenzien 5 mit einer hinreichenden Veränderung der Leitfähigkeit reagiert. Die zu analysierenden Agenzien 5 befinden sich in einer Gasphase 6, die sich als Umgebung der Meßsonde über der Oberfläche der Meßsonde 1 ausbreitet. Zwischen
20 der Oberflächenstruktur der Meßsonde 1 und der Gasphase 6 befindet sich weiterhin ein Deckfilm 7 aus Wasser, der sich durch die endliche Luftfeuchtigkeit der Gasphase 6 ausbildet. Durch die gegenseitige Beeinflussung zwischen der Substanz 4 und dem Deckfilm 7 aus Wasser bildet sich eine bezüglich der Veränderung der Leitfähigkeit wirksame aktive
25 Oberfläche 8 aus. Moleküle des zu bestimmenden Agens 5 werden an der Oberfläche der Substanz 4 sowie den Molekülen des Deckfilm 7 adsorbiert, verdrängen an diesen Stellen

10.12.98

9

Wassermoleküle und verändern die Gesamtleitfähigkeit des Sensors.

Nach Figur 2 kann ein Ersatzschaltbild für die einzelnen Schichten und Dicken der Meßsonde in Form eines Widerstandsnetzwerks angenommen werden, welches die Meßsonde als elektrischen Zweipol im zulässigen Meßfenster abbildet. Ein derartiges Ersatzschaltbild wird vorzugsweise als Grundlage für die Eichung der Meßsonde 1 und der darauf basierenden Bestimmung der Konzentration der zu analysierenden Agenzien

- 5 verwendet. Dadurch wird insbesondere eine nichtlineare Abbildung auf im wesentlichen voneinander unabhängigen und stark mit der geometrischen Gestaltung der Meßsonde korrelierenden Basiswerten ermöglicht. Durch die Verwendung komplexer Ersatzgrößen in Form von Widerständen wird zusätzlich das Verhalten im elektrischen Wechselfeld beschrieben. Eine Parallelschaltung zwischen jeweils einem Wirk- und einem Blindwiderstand kennzeichnet die Schichtwiderstände für den Träger 3, die Substanz 4, die aktive Oberfläche 8, den Deckfilm 7 aus Wasser und die Gasphase 6 sowie einen Ersatzwiderstand I 9, wesentlich abhängig von den Dicken der Elektroden 2 und der Substanz 4, einen Ersatzwiderstand II 10, wesentlich abhängig von der Dicke der aktiven Oberfläche 8 und einen Ersatzwiderstand III 11, wesentlich abhängig von Eigenschaften des Deckfilms 7. Die Dicke des Deckfilms 7 aus beispielsweise Wasser ist im wesentlichen von der Temperatur abhängig. Die einzelnen Schichtwiderstände sind jeweils parallel geschaltet, wobei die Ersatzwiderstände [9, 10, 11] jeweils beidseitig zwischen den Schichtwiderständen der Substanz 4, der aktiven Oberfläche 8, des Deckfilms 7 und der Gasphase 6 angeordnet sind.

10.12.98

10

Mittels üblicher Meß- und Auswerteeinheiten wird über Leitungen von den Elektroden 2 die Veränderung der Gesamtleitfähigkeit des Sensors registriert und zur Bestimmung der Konzentration des Agens aufgezeichnet sowie ausgewertet.

10.12.98

II

Verwendete Bezugszeichen

- | | |
|------|----------------------|
| 1 | Meßsonde |
| 2 | Elektroden |
| 3 | Träger |
| 5 4 | Substanz |
| 5 | Agens |
| 6 | Gasphase |
| 7 | Deckfilm |
| 8 | aktive Oberfläche |
| 10 9 | Ersatzwiderstand I |
| 10 | Ersatzwiderstand II |
| 11 | Ersatzwiderstand III |

Patentansprüche

1. Meßsonde (1) mit einer sensoraktiven Schicht in Form eines elektrischen Zweipols zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß sich über der sensoraktiven Schicht einer Meßsonde (1) ein Deckfilm (7) aus einer Flüssigkeit befindet.
2. Meßsonde (1) mit einer sensoraktiven Schicht in Form eines elektrischen Zweipols zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Deckfilm (7) aus Wasser besteht.
3. Meßsonde (1) mit einer sensoraktiven Schicht in Form eines elektrischen Zweipols zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Deckfilm (7) aus der zu analysierenden Flüssigkeit besteht.
4. Meßsonde (1) mit einer sensoraktiven Schicht in Form eines elektrischen Zweipols zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Meßsonden (1) in einem Array mit unterschiedlichen Strukturdimensionen kombiniert sind, und daß die einzelnen Strukturen unterschiedliche Substanzen (4) aufweisen.

10.12.98

13

5. Meßsonde (1) mit einer sensoraktiven Schicht in Form eines elektrischen Zweipols zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

5 daß Meßsonden (1) mit anderen Meßsonden zur Bestimmung verschiedener physikalischer Parameter kombiniert sind.

6. Meßsonde (1) mit einer sensoraktiven Schicht in Form eines elektrischen Zweipols zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten nach

10 Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Meßsonde (1) direkt in den Steuerstromkreis eines Halbleiterbauelements implementiert ist.

7. Meßverfahren zur Detektion von Agenzien sowie deren Konzentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten mittels einer

15 Meßsonde (1) nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,

daß ein Deckfilm (7) aus einer Flüssigkeit, der sich über der Substanz (4) der sensoraktiven Schicht befindet, in die aktive Zone der Meßsonde (1) einbezogen wird, und

20 daß die Kombination verschiedener Teilleitwerte, insbesondere der Substanz (4), des Deckfilms (7) und der sich zwischen beiden ausbildenden aktiven Oberfläche (8) in die Ermittlung des Gesamtleitwertes ohne Kompensation eingehen.

8. Meßverfahren zur Detektion von Agenzien sowie deren Kon-

25 zentration in Gasen und/oder Flüssigkeiten mittels einer Meßsonde (1) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

10.12.98

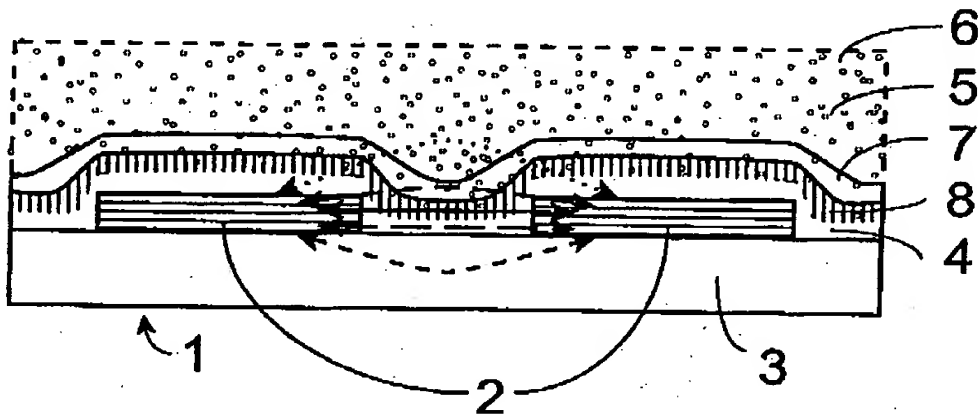
14

daß Meßwerte über EDV-Netzwerke oder/und fernmeldetechnische Einrichtungen an autorisierte Empfänger weitergeleitet werden.

HIERZU ZWEI SEITEN ZEICHNUNGEN

10.12.98

Fig. 1



10.12.98

Fig. 2

